

九州大学情報基盤研究開発センター
民間利用成果報告書

提出日： 2021年 4月 30日

利用課題名	グラフェンナノリボンの物性・デバイス特性シミュレーション					
課題責任者	企業名	富士通株式会社				
	フリガナ氏名	オオフチ マリ 大淵 真理	部署名	プラットフォーム開発本部	職位	本部長付
	連絡先	住所：〒243-0197 神奈川県厚木市森の里若宮 10-1 E-mail：mari.ohfuti@fujitsu.com		TEL 046-250-8194 FAX		
利用期間	2020年 4月 1日 ～ 2021年 3月 31日					
利用成果公開延期希望の有無	<input type="checkbox"/> 即時公開 ・ <input checked="" type="checkbox"/> 公開延期 (成果公開予定： 2021年 10月)					

※利用成果報告書は原則公開ですが、課題終了後最大2年間公開を延期することが可能です。

- 本様式の変更はできません。
- 補足資料を付加することは可能です。

受付番号	5	受付日	2021年 5月 14日	受付印	
------	---	-----	--------------	-----	--

■利用計画全体の概略（申込書と同じ内容を記述してください）

1) 利用目的（募集要項にある利用条件及び選定基準を満たすことを記述してください。）

当社では革新的デバイス開発のため、形態によって性質が制御可能で、優れた特性が予想されているグラフェンナノリボン（GNR）に着目している。いくつかあるGNRの成長法の中でも、特にボトムアップ形成技術に着目し、成長技術の確立とデバイス応用を目標としている。

本利用では、実際に合成されたGNRの物性予測、デバイス特性予測、反応メカニズム解析や各種スペクトルの帰属を目的とする。具体的には、励起状態計算（GW近似）やラマンスペクトル計算等を行い、実験結果と比較して合成された新規GNRの構造や特性を同定する。伝導特性予測においては、GNRトンネル電界効果トランジスタの基本的な特性予測を検討する。さらに、我々が新規合成したGNRについて、実デバイスに近い金属電極との積層構造における伝導特性を予測することにより、デバイス特性までの評価、実験との比較を試みる。

2) 利用意義

GNRを用いた革新的デバイス創製に貢献し、集積回路の集積度向上につなげることができる。これにより高度な計算機資源を継続的に社会に提供し、種々の課題の解決に資することができる。

3) 必要性

GNRにおいては、局所的な形状、基板や電極との界面が、電子状態、デバイス特性、合成メカニズムに大きく影響する。GNR合成の反応経路予測のためには、経験的なパラメータを必要としない第一原理計算を用いて、大きな領域全体を高速かつ高精度に計算することが重要である。また、高精度な励起状態の特性予測は、従来の基底状態の電子状態予測に比べて桁違いの計算コストが予測される。これらの計算のためには、最大数百ノード程度の計算機資源を利用することにより、並列化技術の開発やプログラムのチューニングを進めることが必要である。しかしながら、このような先端シミュレーションに用いることができる、社内で利用可能なリソースは限られている。

我々が主に利用する大規模第一原理計算において計算時間を短縮するためには、コア性能が高く、大規模並列計算が可能な計算機システムが適している。またデバイス特性予測のために我々が開発しているプログラムの実行には、多くのメモリが必要であり、他機関の計算機で行えなかった計算が、貴センターの計算機システムの利用で可能になった例もある。このような理由から、貴センターの計算機システムの利用が必要不可欠である。

■成果の概要

1) 本課題で得られた具体的な成果

革新的デバイス実現のためには、エッジ修飾による電子状態制御が必要である。ただGNRのボトムアップ形成技術においては、エッジに付けた修飾基がリボン化の過程で取れてしまうという問題があった。そこでメチレンジオキシ基という保護基を前駆体に導入することで、リボンのエッジにヒドロキシ基を導入することに成功した。これはリボン化の過程で保護基が脱保護されたものとみなすことができる。

DFTパッケージとしては、Openmxを用いている。交換相関汎関数は一般化勾配近似の下でPerdew-Burke-Ernzerhof関数[1]を用いて取り扱っている。電子-イオン相互作用は部分的な内殻補正を行ったノルム保存型擬ポテンシャル[2, 3]を用いることで取り入れられている。擬原子軌道としては以下のもの（Au7.0-s2p2d2f1, C6.0-s2p2d1, H5.0-s2p1, O7.0-s2p2d1）を基底として用いている。ファンデルワールス（vdW）力は、半経験的なDFT-D2法[4]を用いてとり入れられ、周期的スラブモデルの補正としてESM法[5, 6]が用いられて、電場の補正を行っている。構造最適化は3次元周期的境界条件を用いて、各原子に働く力が0.01 eV/Åを切るまで最適化している。反応メカニズム解析における最小エネルギーパスの同定には、nudged elastic band (NEB)法[7]を用いた。またXPSスペクトルの結合エネルギー E_b^{bulk} の評価は、Openmxを用いて次式に基づいて行われた[8]。

$$E_b^{bulk} = E_f^{(0)}(N-1) - E_i^{(0)}(N) + \mu_0$$

ここで $E_i^{(0)}(N)$, $E_f^{(0)}(N-1)$, μ_0 は、それぞれN個の電子をもつ基底状態と、N-1個の電子と内殻空孔をもつ励起状態の全エネルギー、そして化学ポテンシャルである。

まずXPSスペクトルの帰属について述べる。エッジにメチレンジオキシ基を持つ前駆体を金基板に蒸着し、XPS 0 1sスペクトルを測定したところ、532.9 eVにピークが見られた。この吸着構造についてAuスラブを含むモデルを構築して再現し、DFTで結合エネルギーを見積もったところ、533.0 eVと見積もられた。このことからDFTによる結合エネルギー予測の確からしさが確認されたため、リボン化後の結合エネルギー（532.2 eV）を再現できるモデルを探索したところ、エッジにヒドロキシ基がついたモデルの値（532.2 eV）とよい一致を示すことが明らかになった。このことからメチレンジオキシ基を付与した前駆体から、ヒドロキシ基をエッジに残すことができると分かったため、そのメカニズムをNEB法で考察した。図2に示したような経路について活性化エネルギーを比較し、最小エネルギーパスを見積も

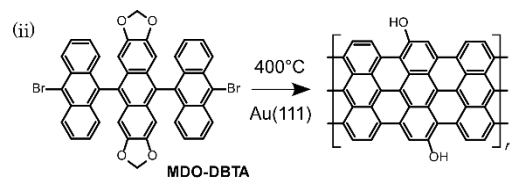


図1 エッジ修飾GNRボトムアップ合成の反応式。

った結果 (図3)、I0 から I8 まで進む経路でメチレンジオキシ基が脱保護され、ヒドロキシ基が残ったと結論付けられた。

2) 社会・経済への波及効果の見通し

本研究成果は、GNR トンネルトランジスタなどの、革新的デバイス開発へ波及しうる研究の一つと評価できる。

3) その他

本稿で紹介した研究は、JST, CREST (No. JPMJCR15F1) の支援を受けた。

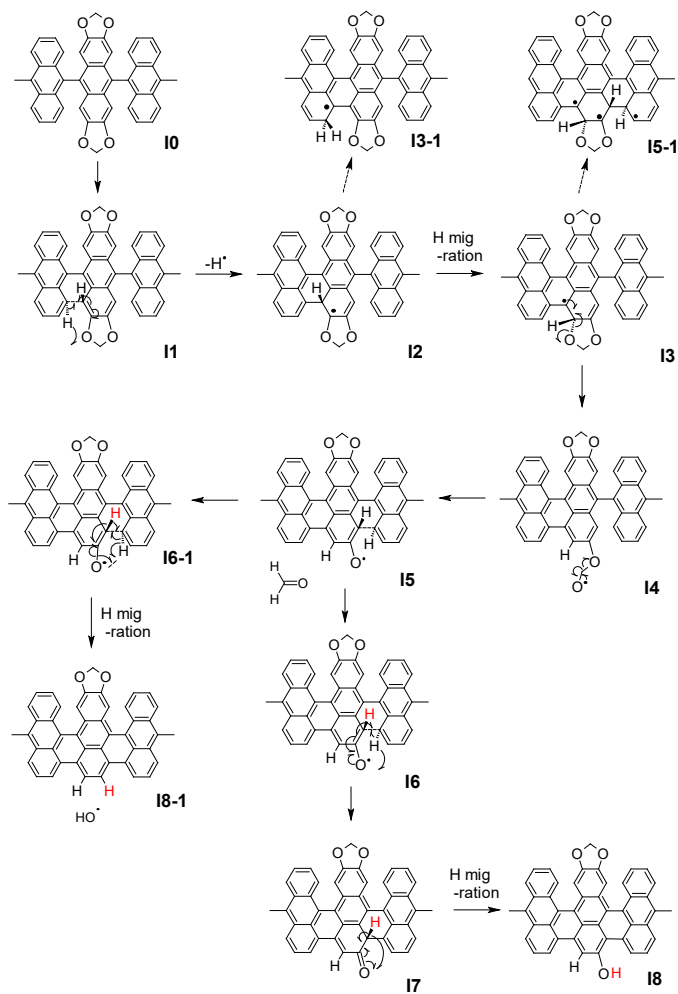


図 2 MDO-DBTA 前駆体の表面リボン化反応経路の考察

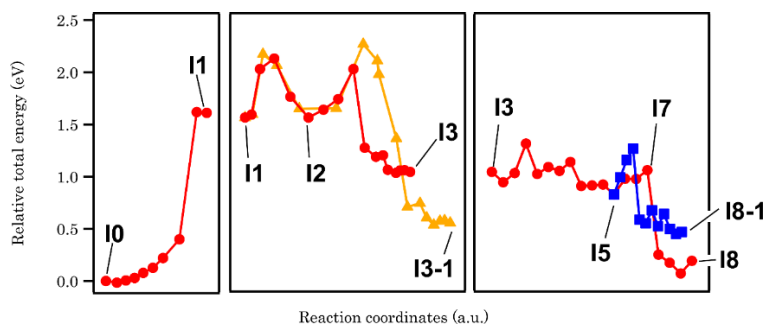


図 3 NEB 法により見積もられた、MDO-DBTA 前駆体表面リボン化反応の最小エネルギー経路

■利用アンケートにご協力ください

1) 利用に関して有益であった事項

適切に管理頂いたことにより、安定した計算機利用が可能だったことは大変有益でした。

2) 利用に関して生じた問題点など

Elapse time limit が短すぎるケースがあり、また長いジョブがなかなか走らないケースも多く発生し、多くのノードを必要とする計算は、短い時間で区切って何回も投入する必要があった。ただそれも難しいケースがあり、場合によっては研究の支障となり得る問題だと感じた。

3) ユーザーサポートとして必要と考えられることについて

特になし

4) 施設利用に係る感想・改善を希望することについて

特にありません。申請書への押印廃止等、柔軟にご対応いただきありがとうございました。

5) 本事業で得られた成果や公表する予定の成果があれば以降に記述をお願いします

1. M. Ohtomo, H. Hayashi, A. Shiotari, M. Kawamura, R. Hayashi§, H. Jippo†, J. Yamaguchi, M. Ohfuchi, N. Aratani, Y. Sugimoto, H. Yamada and S. Sato, "On-surface Synthesis of Hydroxy-functionalized Graphene Nanoribbons through Deprotection of Methylendioxy Groups", *submitted*.
2. M. Ohfuchi and S. Sato, "Energetics and magnetism of topological graphene nanoribbons", *J. Appl. Phys.* **129**, 064305 (2021).
3. H. Ogura, M. Ohfuchi et al., "Air-stable and efficient electron doping of monolayer MoS₂ by salt-crown ether treatment", *Nanoscale*, *in press*.

■参考文献

- [1] J. P. Perdew, *et al.*, *Physical Review Letters* **77** (18), 3865-3868 (1996).
- [2] I. Morrison, *et al.*, *Physical Review B* **47** (11), 6728-6731 (1993).
- [3] S. G. Louie, *et al.*, *Physical Review B* **26** (4), 1738-1742 (1982).
- [4] S. Grimme, *Journal of Computational Chemistry* **27** (15), 1787-1799 (2006).
- [5] M. Otani and O. Sugino, *Physical Review B* **73** (11), 115407 (2006).
- [6] T. Ohwaki, *et al.*, *The Journal of Chemical Physics* **136** (13), 134101 (2012).
- [7] G. Henkelman and H. Jónsson, *The Journal of Chemical Physics* **113** (22), 9978-9985 (2000).
- [8] T. Ozaki and C.-C. Lee, *Physical Review Letters* **118** (2), 026401 (2017).